

1  
**TRANSLATION OF WO 03/084490**

**Method of achieving a shape-memory effect on hair**

The present invention concerns a method of providing a recallable hair shape transformation using active agents, which  
5 provide hair with a shape-memory effect, in particular macromers which are cross-linkable to shape memory polymers or shape memory polymers.

In the field of shaping of hair, a distinction is usually made  
10 between temporary hair-shaping methods and long-lasting, permanent hair-shaping methods. A temporary hair-shaping usually occurs in connection with the use of compositions on the basis of solutions or dispersions comprising hair-fixative polymers. Such products provide the hair, by means of the  
15 polymers used, with improved hold, volume, elasticity, body and shine. Such styling products facilitate, for example, in the form of a gel, the shaping and provision of a hairdo; they improve, in the form of hair spray, the condition of a prepared hairdo; and they increase, in the form of setting foams, the  
20 volume of the hair. A drawback in this connection is that the desired effects are of only relatively short duration, and that they are lost under external influences, such as combing, wind, high humidity, or contact with water. A permanent hair transformation usually occurs during a treatment of providing a  
25 permanent wave. During this treatment the disulfide bonds in the hair are cleaved by use of a reductive reaction, the hair is brought into the new shape, and this new shape is fixed by

**BEST AVAILABLE COPY**

providing new disulfide bonds by means of an oxidative process.

A drawback in this respect, however, is that the required chemical treatment of the hair employing reduction agents and oxidation agents involves an impairment of the structure of the hair. A further drawback of the methods for hair shaping known up to now is that it is not possible to revert a once-performed transformation (shaping) using relatively simple means, i.e., it is not possible to change from one shape of a hairdo to another shape of a hairdo without troublesome processes.

10

JP 04-41416 discloses compositions in the field of cosmetic preparations for hair which comprise specific linear polyurethanes having a glass transition temperature  $T_g$  of from 40 to 90°C. The process for hair treatment disclosed therein corresponds to the treatment using conventional thermoplastic materials. After the administration of the composition, a hairdo is prepared at a temperature above  $T_g$ , and this hairdo is then fixed by means of cooling under  $T_g$ . During a subsequent rewarming to a temperature above  $T_g$ , the polymer softens and a new hairdo can be prepared. A method for a recallable, reversible hair-shaping (hair transformation), however, is not disclosed. The properties of the linear polyurethanes are not satisfactory in order to provide a recallable hair shaping.

20

25 The object underlying the present invention was to provide a method and the therefore required products for providing a

- recallable hair transformation (hair-shaping) enabling a high degree of recovery of a once-programmed hairdo. A further object was to provide a method enabling a permanent hair-shaping without requiring an impairing intervention into the
- 5 hair structure. A further object was the provision of a method which enables the reversion of a temporary transformation/shaping over multiple cycles with a high accuracy in order to revert to a previously prepared, programmed permanent hairdo. A further object was also the
- 10 provision of a method which enables in a simple manner to remedy with a high accuracy the deformation of a hairdo which has been introduced by external influences, in order to revert to a once prepared, programmed permanent hairdo.
- 15 This object has been solved with a method for treating hair, comprising:
- applying onto the hair a composition which comprises at least one active agent, select among compounds which, alone or in
- 20 combination with further compounds, is capable, after application to hair and after having carried out the treatment defined in the following, to provide a shape memory effect to hairs,
- 25 previously, at the same time or subsequently bringing the hair into a desired shape (permanent memory shape), and

subsequently fixing the memory shape by inducing a physical or chemical change of the applied active agents,

wherein after a desired or undesired deformation of the memory  
5 shape the initial memory shape can be recovered substantially  
by means of a physical stimulation.

A preferred embodiment concerns a method for hair treatment,  
comprising the steps of

10

applying a composition, which comprises at least one  
crosslinkable macromer, which forms after crosslinking a shape-  
memory polymer, onto the hair, wherein the macromer

15

- a. comprises crosslinkable areas (segments) which are  
crosslinkable by means of chemical bonds and
- b. thermoplastic areas (segments) which are not chemically  
crosslinkable,

20

- bringing the hair, previously, at the same time or  
subsequently, into a desired (permanent) shape and
- fixing the shape by means of chemical crosslinking of the  
macromer, thereby providing the shape memory polymer,

25

characterized in that the shape memory polymer possesses at  
least one transition temperature  $T_{trans}$ .



A further object of the present invention is a method for impressing a second hairdo over a programmed, recallable first hairdo. In this method, a hairdo, programmed by means of the above-explained method (permanent shape) is heated to a  
5 temperature above  $T_{trans}$ . Subsequently, the hair is brought into the second (temporary) shape and the second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

A further subject of the present invention is a method for the  
10 recovery of a first hairdo, programmed by means of the above-explained method (permanent shape). Therein, a hairdo in a temporary shape or in the shape of a hairdo obtained by means of cold forming, is heated to a temperature above  $T_{trans}$ .

15 Shape-memory polymers in accordance with the present invention are polymers from which materials can be prepared which possess the property that they can be impressed with a desired shape (permanent shape), to which these materials, after deformation or after impressing a second shape (temporary shape), can  
20 revert spontaneously and without external forces by means of simple warming or by means of another energetic stimulus. Deformation and retransformation (recovery) can be carried out over multiple cycles. The degree of attainability of the initial, permanent shape, is during a first relaxation cycle  
25 consisting of deformation and recovery, usually somewhat smaller than during the subsequent cycles, most probably due to

the removal of existing textures, defects, etc., initially present. A very high degree of recovery will, however, be attained during the subsequent relaxation cycles. The degree of recovery during the first relaxation cycle is preferably at least 30%, in particular at least 50% and the degree of recovery during the subsequent relaxation cycles is preferably at least 60%, more preferably at least 80%. This degree may, however, be also 90% or more. The degree of recovery can be measured in accordance with usual curl-retention measurements by means of the determination of the length of a treated hair strand or by means of known, suitable stress-strain experiments.

The shape memory effect on hair is the property that a specific hairdo (permanent memory shape) may be substantially recalled, after a deformation, spontaneously and without the application of any external forces by simple heating or some other energetic stimulus, i.e. to a degree during the first recovery cycle of at least 30%, preferably at least 50%, and to a degree, during subsequent cycles of recovery of at least 60%, preferably at least 80% or 90%.

Macromers or pre-polymers in accordance with the present invention which can be crosslinked in order to provide shape-memory polymers, are polymers or oligomers wherein the fixation of an impressed, permanent shape occurs by means of chemical

bonds connecting specific polymer strands or oligomer strands. The crosslinkage, by means of chemical bonds, can be provided by means of ionic or covalent bonds. The crosslinking reaction may be any suitable chemical reaction, for example, a salt  
5 formation reaction, a condensation reaction, an addition reaction, a substitution reaction or a reaction initiated photochemically or by means of a radical. The crosslinking reaction can occur using suitable catalysts or initiators or the crosslinking reaction can occur without the use of a  
10 catalyst. The crosslinking reaction can be initiated by means of a suitable energy source, for example, electromagnetic radiation, ultrasound, heat or mechanical energy. A combination of two or more methods for initiation can be employed in order to increase the efficiency or the velocity of  
15 the crosslinking reaction.

Shape-memory polymers which can be used in accordance with the present invention possess at least one transition temperature  $T_{trans}$ . This transition temperature may be a melting temperature  
20  $T_m$  or a glass transition temperature  $T_g$ . Above  $T_{trans}$ , the polymer has a lower modulus of elasticity than below  $T_{trans}$ . The ratio of the modulus of elasticity below  $T_{trans}$  to above  $T_{trans}$  is preferably at least 20. The transition temperature  $T_{trans}$  is preferably above room temperature ( $20^{\circ}\text{C}$ ), preferably this  
25 transition temperature is at least  $30^{\circ}\text{C}$ , in particular preferred  $40^{\circ}\text{C}$ . The transition temperature  $T_{trans}$  is the

temperature above which the spontaneous recovery of the permanent shape, starting from the deformed shape or the temporary shape, occurs.

- 5 The terms "hairdos" or "shape of hair" in accordance with the present invention are to be understood broadly and comprise in particular also the degree of waviness or the degree of evenness of hair. A programmed hairdo in accordance with the present invention is any group of hairs which show a specific
- 10 shape due to shape-memory polymers which have been crosslinked and which fix a permanent shape. Recovery of a programmed hairdo in accordance with present invention means that the programmed hairdo is recovered after a deformation, to a degree of at least 60%, preferably to a degree of at least 80%, in
- 15 relation to the shape which can be obtained after a first relaxation cycle. The degree of recovery can, for example, be determined by means of the determination of the length of a hair strand or hair curl.
- 20 Suitable macromers or pre-polymers, which can be chemically crosslinked in order to provide shape-memory polymers are macromonomers which can be polymerized or which can be crosslinked by means of single chemical bonds. The chemically crosslinkable polymers are designated as thermoset polymers in
- 25 WO 99/42147. The macromers and thermoset polymers disclosed in WO 99/42147 are suitable for use in accordance with the present

invention and these materials are incorporated here by reference. Soft, thermoplastic segments (switching segments) having a transition temperature  $T_{trans}$  are crosslinked by means of chemical, preferably covalent bonds. Required are switching

5 segments and fixation points (network points). The fixation points fix the permanent form while the switching segments fix the temporary shape. The shape memory effect is based on the change of the elasticity at, above, or below  $T_{trans}$  or during the transition from above to below  $T_{trans}$  or from below to above

10  $T_{trans}$ . The ratio of the modulus of elasticity below  $T_{trans}$  to above  $T_{trans}$  is preferably at least 20. The higher this ratio is, the more expressed the shape-memory effect can be obtained. Four types of thermoset polymers having shape-memory properties can be designated:

15 Network polymers, penetrating network polymers, semi-interpenetrating networks and mixed penetrating networks. Network polymers can be formed by means of the covalent connection of macromonomers, i.e., of oligomers or polymers having reactive terminal groups, preferably ethylenically

20 unsaturated terminal groups, terminal groups which can be reacted by means of radical reactions or terminal groups which can be reacted by means of photochemical reactions. The crosslinking reaction can, for example, be initiated by means of light-sensitive or temperature-sensitive initiators, by

25 means of red-ox systems or combinations thereof, or the reaction can be initiated without the use of initiators, e.g.,

using UV light, heat or mechanical energy. Interpenetrating networks are formed at least two components which are each crosslinked but not with the other component. Mixed interpenetrating networks are formed using at least two

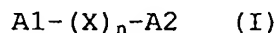
5 components, wherein one component is crosslinked by means of chemical bonds and the second component is crosslinked by means of physical interactions. Semi-interpenetrating networks are formed using at least two components, of which one is chemically crosslinkable, while the other one is not chemically

10 crosslinkable. Both components, however, cannot be separated from one another by means of physical methods.

In principle, all synthetic or natural oligomers or polymers having reactive terminal groups or side chain groups, which

15 provide the crosslinked shape-memory polymer with a suitable transition temperature  $T_{trans}$  and suitable moduli of elasticity above and below  $T_{trans}$  are suitable, wherein the terminal groups or the side chain groups are already present initially or are provided by means of a subsequent derivatization. These

20 materials allow a crosslinking reaction using the above-identified methods. Suitable macromers are, for example, macromers having the following formula



wherein A1 and A2 designate reactive, chemically crosslinkable groups and wherein

-(X)n- designates a divalent, thermoplastic polymer or oligomer segment. A1 and A2 are preferably acrylate or methacrylate groups. The segment -(X)n- preferably designates a polyester segment, an oligoester segment, a polyalkylene glycol segment, an oligoalkylene glycol segment, a polyalkylene carbonate segment or a oligoalkylene carbonate segment, wherein the alkylene groups are preferably ethylene groups or propylene groups. Suitable macromonomers for the formation of thermoset polymers having shape-memory properties are oligo-( $\epsilon$ -caprolactone) or poly( $\epsilon$ -caprolactone), oligolactide or polylactide, oligoalkylene glycol, polyalkyleneglycol, e.g., polyethylene glycol or their block copolymers, wherein the polymers or oligomers possess at least two ethylenically unsaturated groups, which can be polymerized by means of a radical reaction, e.g., acrylates or methacrylates, wherein these groups are provided at a terminal position or at any side chain position.

20

The polymer segments can be chosen among natural polymers, such as, for example, segments derived from proteins or polysaccharides. Suitable are also synthetic polymer segments. Suitable natural polymer segments are proteins such as zein, modified zein, casein, gelatine, gluten, serum albumin or collagen, as well as polysaccharides such as alginate,

25

cellulose, dextrane, pullulane or polyhyaluronic acid, as well as chitin, poly(3-hydroxyalkanoate), especially poly( $\beta$ -hydroxybutyrate), poly(3-hydroxyoctanoate) or poly(3-hydroxyfatty acids). Suitable are also derivatives of natural  
 5 polymer segments such as alkylated, hydroxyalkylated, hydroxylated or oxidated modifications.

Synthetically modified natural polymers are, for example, cellulose derivatives such as alkylcelluloses,  
 10 hydroxyalkylcelluloses, cellulose ethers, cellulose esters, nitrocellulose, chitosan or chitosan derivatives, which are, e.g., obtained by means of alkyl substitution or hydroxyalkyl substitution at the nitrogen and/or oxygen. Examples are methylcellulose, ethylcellulose, hydroxypropylcellulose,  
 15 hydroxypropylmethylcellulose, hydroxybutylmethylcellulose, celluloseacetate, cellulosepropionate, celluloseacetatebutyrate, celluloseacetatephthalate, carboxymethylcellulose, celluloseetriacetate or cellulosesulfate sodium salt. These materials are all designated in the  
 20 following as "celluloses."

Suitable synthetic polymer blocks include polyphosphazenes, poly(vinylalcohols), polyamides, polyesteramides, poly(amino-acids), polyanhydrides, polycarbonates, polyacrylates, poly-  
 25 alkenes, polyacrylamides, polyalkylenglycoles, polyalkylenoxides, polyalkylenterephthalates, polyorthoesters, polyvinyl-



ethers, polyvinylesters, polyvinylhalogenides, polyvinylpyrrolidones, polyesters, polylactide, polyglycolide, polysiloxanes, polyurethanes and copolymers thereof. Examples of suitable polyacrylate are poly(methylmethacrylate), poly(ethylmethacrylate), poly(butylmethacrylate), poly(isobutylmethacrylate), poly(hexylmethacrylate), poly(isodecylmethacrylate), poly(laurylmethacrylate), poly(phenylmethacrylate), poly(methylacrylate), poly(isopropylacrylate), poly(isobutylacrylate) or poly(octadecylacrylate). Suitable synthetic, biologically degradable polymer segments are polyhydroxyacids such as polylactide, polyglycolide and and copolymers thereof, poly(ethyleneterephthalate); poly(hydroxybuturic acid); poly(hydroxyvaleric acid); poly[lactide-co-( $\epsilon$ -caprolactone)]; poly[glycolide-co-( $\epsilon$ -caprolactone)]; polycarbonates, poly(aminoacids); poly(hydroxyalkanoates); polyanhydrides; polyorthoesters as well as mixtures and copolymers thereof.

Examples of polymer segments which are less readily biologically degradable are poly(methacrylic acid), poly(acrylic acid), polyamides, polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinylchloride, polyvinylphenol as well as mixtures and copolymers thereof.

In a preferred embodiment of the present invention, the composition comprises a mixture of (A) macromers which are substituted with at least two reactive, crosslinkable groups,

and (B) macromers, which are substituted with only one reactive group. Suitable additional macromers are, for example, macromers of the following general formula:



wherein R designates a monovalent organic residue, A3 designates a reactive, chemically crosslinkable group and  $-(X')_n$  designates a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment. A3 preferably represents an acrylate group or a methacrylate group. The segment  $-(X')_n-$  preferably represents a polyalkyleneglycol, monoalkylethers thereof, or block copolymers thereof, wherein the alkylene groups preferably are ethylene or propylene groups and wherein the alkyl groups preferably comprise from 1 to 30 carbon atoms.

Particularly preferred are mixtures of (A) polyalkyleneglycoles or polycaprolactones having terminal ester groups comprising acrylic acid or methacrylic acid and (B) polyalkyleneglycol-monoalkylethers, having one terminal ester group comprising acrylic acid or methacrylic acid wherein the alkylene groups are preferably ethylene or propylene groups and the alkyl groups are preferably C1- bis C30-alkyl groups.

25 As component (A) the following are, e.g., suitable: poly( $\epsilon$ -caprolactone)-dimethacrylate, poly(DL-lactide)-dimethacrylate,

poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate,  
 poly(ethyleneglycol)dimethacrylate, poly(propylene-  
 glycol)dimethacrylate, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylate,  
 poly(ethylenedipate)-dimethacrylate, hexamethylencarbonat-di-  
 5 methacrylate.

Suitable as component (B) are, e.g., the following: poly-  
 (ethyleneglycol)monoacrylate, poly(propyleneglycol)monoacrylate  
 and monoalkylethers thereof.

10

A further particular embodiment relates to a method of treating  
 hair, comprising:

15

- applying a composition onto hair, comprising at least  
 one shape memory polymer, which comprises at least two  
 transition temperatures  $T_{trans}$  and  $T'_{trans}$ , and wherein  
 this shape memory polymer comprises at least one hard  
 segment with a first transition temperature  $T'_{trans}$ ,  
 which is crosslinkable by means of physical  
 20 interactions, wherein the first transition temperature  
 is above room temperature, preferably more than  $10^{\circ}C$   
 above room temperature, and at least one soft segment  
 having a second transition temperature  $T_{trans}$ , which lies  
 below  $T'_{trans}$ , preferably at least  $10^{\circ}C$  below  $T'_{trans}$ ,

25

- previously, at the same time or subsequently shaping the hair to a defined (permanent) shape and, subsequently, fixing the shape by means of a physical cross-linking of the shape memory polymer.

5

The shaping of hair occurs suitably under warming to a temperature of at least  $T'_{trans}$  and the shape of the hair is fixed by means of cooling to a temperature below  $T'_{trans}$ . Room temperature in this connection refers generally to ambient temperature, preferably at least  $20^{\circ}\text{C}$  and, in warmer climates, preferably at least  $25^{\circ}\text{C}$ . The application of the composition onto the hair can be carried out in different ways, for example directly by spraying or in an indirect manner by applying the composition first to the hand or a suitable device, for example a comb, a brush etc, followed by a subsequent application within or onto the hair. The consistency of the composition may be the consistency of a solution, a dispersion, a lotion, a thickened lotion, a gel, a foam, a semi-solid composition, waxy or creamy.

20

A further embodiment of the invention is a method for impressing a second hairdo over a programmed, recallable first hairdo. During this method the hairdo (permanent shape), programmed by means of the above-mentioned method, is warmed to a temperature between  $T'_{trans}$  and  $T_{trans}$ . Subsequently the hair is

25

brought into the second (temporary) shape and this second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

A further embodiment of the present invention is a method for  
5 recalling a programmed first hairdo (permanent shape), prepared  
by means of the above -mentioned method. In this method the  
hairdo in a temporary shape or in the shape of a hairdo being  
obtained by cold -forming, is warmed to a temperature above  
 $T_{trans}$ . The permanent shape is formed spontaneously and without  
10 further external influence. Cold -forming of a ha irdo is a  
change of the hairdo at ambient temperature, without the use of  
additional heating by means of a hairdryer or similar devices.  
The deformation can, for example, be carried out mechanically,  
for example be means of subjecting the curls to gravity , by  
15 means of combing or brushing the hair, due to the influence of  
wind or humidity, due to mechanical influences during sleep or  
during lying.

The invention furthermore relates to a method for reprogramming  
20 a permanent hairdo, obtained with the above -mentioned method,  
into a different, new permanent shape. In order to achieve  
this goal, the initial hairdo is warmed to a temperature above  
 $T'_{trans}$  and the hair is brought into a new shape. Subsequently  
this new form is fixed by means of cooling to a tempe rature  
25 below  $T'_{trans}$ .

Shape memory polymers which may be crosslinked physically in accordance with the present invention are polymers, with which the fixation of the impressed permanent shape due to crosslinking occurs by physical interactions. A crosslinking  
 5 by means of physical interactions can be achieved for example when specific segments of the polymer chains are assembled together in crystalline areas. The physical interactions may be charge transfer complexes, hydrogen bonds, dipolar or hydrophobic interactions, Van der Waals interactions or ionic  
 10 interactions of polyelektrolyte segments. These interactions may occur between different segments within one polymer strand (intramolecular) and/or between different polymer strands (intermolecular). The formation of the interactions may be initiated by means of cooling (in particular in relation to  
 15 crystallisation) and/or by means of drying, i.e. the removal of solvents.

Shape memory polymers which may be crosslinked physically and which are suitable in accordance with the present invention do  
 20 show at least two transition temperatures  $T_{\text{trans}}$  and  $T'_{\text{trans}}$ . The two transition temperatures may for example be melting temperatures  $T_m$  or glass transition temperatures  $T_g$ . Above  $T_{\text{trans}}$  the polymer does show a lower modulus of elasticity compared with the modulus of elasticity below  $T_{\text{trans}}$ . The ratio of the  
 25 moduli of elasticity below and above  $T_{\text{trans}}$  preferably is at least 10, more preferably at least 20. The lower transition

temperature  $T_{trans}$  preferably is higher than room temperature (20° C), in particular at least 30 ° C, more preferably at least 35° C or at least 40 ° C and this temperature is the temperature at which the spontaneous recovery of the permanent shape from the deformed or temporary shape occurs .  $T_{trans}$  is preferably above the usually to be expected ambient temperatures, so that at ambient temperatures no significant, undesired, thermally induced deformation of the temporary hairdo occurs. Suitable ranges for  $T_{trans}$  are for example from 25 to 100° C , from 30 to 75° C, from 35 to 70° C or from 40 to 60° C.

The upper transition temperature  $T'_{trans}$  is higher than  $T_{trans}$  and this transition temperature is the temperature above which the impression of the permanent shape or the reprogramming of a permanent shape into a new permanent shape occurs and below which the permanent shape is fixed.  $T'_{trans}$  preferably is to extend higher than  $T_{trans}$ , so that during the warming of the hairdo to a temperature above  $T_{trans}$ , for the recovery of the permanent shape or for the reforming of a temporary hairdo while maintaining the permanent shape, no significant, undesired, thermally induced deformation of the permanent shape occurs. Preferably,  $T'_{trans}$  is at least 10 ° C, more preferably at least 20 ° C or at least 30° C above  $T_{trans}$ . The difference between  $T'_{trans}$  and  $T_{trans}$  may be for example from 10 to 80 ° C, from 20 to 70° C or from 30 to 60° C. Suitable ranges for  $T'_{trans}$

are for example from 40 to 150 ° C from 50 to 100 ° C or from 70 to 95° C.

Suitable shape memory polymers which may be crosslinked physically are polymers which consist of at least one hard segment and at least one soft segment. The hard segment shows physical crosslinks and has a transition temperature  $T'_{trans}$  which is above room temperature, preferably more than 10 ° C above 20° C. The soft segment has a transition temperature  $T_{trans}$  which is below  $T'_{trans}$ , preferably at least 10 ° C below  $T'_{trans}$ . The polymer segments are preferably oligomers, in particular linear chain molecules having a molecular weight of for example 400 to 30,000 preferably 1,000 to 20,000 or 1,500 to 15,000. These polymers may be linear di-block tri-block, tetra-block or multi-block copolymers, they may be branched, dendritic or graft copolymers. Preferably these polymers are not linear polyurethanes comprising bis(2-hydroxy-ethyl)-hydroquinone. The molecular weight of the polymers may for example be from 30,000 to 1,000,000, preferably from 50,000 to 700,000 or from 70,000 to 400,000. Suitable shape memory polymers which may be crosslinked physically are disclosed in WO 99/42147 and these polymers are disclosed there as thermoplastic polymers. The thermoplastic polymers disclosed in WO 99/42147 as well as the methods of preparation are suitable in accordance with the present invention and this disclosure is herewith incorporated by reference. These



polymers do show a degree of crystallinity of preferably 3 to 80%, more preferably 3 to 60%. The ratio of the moduli of elasticity below and above  $T_{trans}$  preferably is at least 10, more preferably at least 20. The polymer segments may be segments

5 derived from natural polymers, such as proteins or polysaccharides. The segments may also be synthetic polymer blocks. Suitable natural or synthetic polymer segments are identical with the crosslinkable macromers named above.

10 Suitable shape memory polymers are in particular multiblock copolymers, comprising at least one first type of blocks and at least one different second type of blocks, wherein the blocks do enable that the multiblock copolymer possesses two different transition temperatures. Suitable multiblock copolymers are in

15 particular copolymers prepared from at least two different macrodiols and at least one diisocyanate. Macrodiols are oligomers or polymers having at least two free hydroxyl groups. Oligomers do consist usually of at least two, preferably at least 3, more preferably 4 to 20, 5 to 15 or 6 to

20 10 monomers. The macrodiols may possess the general formula  $HO-A-OH$ , wherein A defines a divalent, oligomeric or polymeric group, preferably a polyester or an oligoester. The diisocyanate may have the general formula  $OCN-B-NCO$ , wherein B defines a divalent organic group, preferably an alkylene group

25 or an arylene group, which may be further substituted. The alkylene group may be linear, branched or cyclic and this group

preferably possesses 1 to 30 carbon atoms, more preferably 2 to 20 or 5 to 15 carbon atoms.

Particularly preferred shape memory polymers are the

5 copolyester urethanes disclosed in WO 99/42147, in particular the reaction products of (a) two different macrodiols, selected among  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy polyesters,  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy oligoesters,  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy polylactones and  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy oligolactones, and (b) at least one diisocyanate, preferably

10 trimethylhexane-1,6-diisocyanate. In particular preferred are macrodiols from poly(para -dioxanone) (PDX), poly(pentadecalactone) (PDL), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), poly(L-lactide-co-glycolide) (PLGA). The molecular weights of the macrodiols are preferably within the range of from 400 to

15 30,000, preferable 1,000 to 20,000 or 1,500 to 15,000. The molecular weights of the resulting multiblock copolymers are preferably  $M_w$  from 30,000 to 1,000,000, more preferably from 50,000 to 70,000 or from 70,000 to 400,000 g/mol, as determined by GPC. The poly dispersity preferably is within the range of

20 from 1.7 to 2.0.

One further preferred embodiment is concerned with a method for hair treatment using a composition comprising at least two compounds, which alone do show only minute or no shape memory

25 properties but which, when applied in combination according to

the method of the present invention provide the hair with a synergistically enhanced shape memory effect.

- Compositions in accordance with present invention for the
- 5 treatment of hair comprise at least one of the above-mentioned macromers or pre-polymers, which is suitable to be crosslinked in order to provide shape-memory polymers, in an amount of preferably from 0.01 to 25 weight %, more preferably of from 0.1 to 15 weight % in a suitable liquid medium. The
- 10 composition can be provided in the form of a solution, dispersion, emulsion, suspension or latex. The liquid medium is preferably cosmetically acceptable and physiologically acceptable.
- 15 The composition in accordance with present invention usually is present in the form of a solution or dispersion comprising a suitable solvent. Preferred are in particular aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solvents. Suitable solvents are, e.g., aliphatic alcohols having from 1 to 4 carbon atoms
- 20 or a mixture of water with at least one of these alcohols. Other organic solvents can, however, also be employed, in particular linear or branched hydrocarbons, such as pentane, hexane, isopentane, cyclic hydrocarbons such as cyclopentane and cyclohexane, organic linear or cyclic ethers, such as
- 25 tetrahydrofuran (THF) or liquid organic esters, such as ethylacetate. Furthermore, solvents on the basis of silicone

materials are suitable, in particular silicone oils on the basis of linear or cyclic polydimethylsiloxanes (dimethicone or Cyclomethicone). The solvents are preferably present in an amount from 0,5 to 99 weight %, more preferably in an amount  
5 from 40 to 90 weight %.

The compositions in accordance with present invention may comprise in addition from 0.01 to 25 weight % of at least one hair fixative, hair coloring agent and/or hair cosmetic. Hair  
10 fixatives are in particular the known conventional film-forming hair fixative polymers. The film forming and hair fixative polymer may be of synthetic origin or of natural origin and may be of nonionic, cationic, anionic or amphoteric character.

Such a polymer additive, which can be present in an amount of  
15 from 0.01 to 25 weight %, preferably 0.1 to 20 weight %, more preferably 0.5 to 15 weight %, may also comprise a mixture of more than one polymers, and this additive can be modified further with respect to the hair fixative properties by means of the addition of further polymers having a thickening effect.

20 Film-forming, hair fixative polymers in accordance with present invention are polymers which are able, when employed in aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solutions at a concentration of from 0.01 to 5%, to provide a polymer film on the hair in order to provide fixative properties.

As suitable, synthetic, nonionic, film-forming, hair fixative polymers, the hair treatment composition in accordance with present invention may comprise homo polymers of vinyl pyrrolidone, homopolymers of N-vinylformamide, copolymers of vinylpyrrolidone and vinylacetate, terpolymers of vinylpyrrolidone, vinylacetate and vinylpropionate, polyacrylamide, polyvinylalcohols, or polyethyleneglycols having a molecular weight of from 800 to 20.000 g/mol. Suitable, synthetic, anionic, film-forming polymers are crotonic acid/vinylacetate copolymers and terpolymers of acrylic acid, ethylacrylate and N-t-butylacrylamide. Natural film-forming polymers or polymers obtained therefrom by means of chemical derivatization may also be employed in the hair treatment composition in accordance with present invention. In this respect low molecular chitosane having a molecular weight of from 30,000 to 70,000 g/mol or high molecular chitosane, derivatives of chitosane soluble in organic solvents, mixtures of oligosaccharides, monosaccharides, and disaccharides, China balsam resin, cellulose derivatives such as hydroxypropylcellulose having a molecular weight of from 30,000 to 50,000 g/mol, or shellac in its neutralized or unneutralized form are known as suitable. Amphoteric polymers can also be employed in the hair treatment composition in accordance with present invention. Suitable are, e.g., copolymers of octylacrylamide, t-butylaminoethylmethacrylate and two or more

monomers selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and simple esters thereof.

Cationic polymers which can be used in accordance with present invention comprise copolymers of vinylpyrrolidones with quaternized derivatives of dialkylaminoacrylate and dialkylaminomethacrylate, such as, for example, the copolymer of vinylpyrrolidone and dimethylaminomethacrylate quaternized with diethylsulfate. Further cationic polymers are copolymers of vinylpyrrolidone with vinylimidazoliummethochloride, the terpolymer of dimethyldiallylammoniumchloride, sodiumacrylate and acrylamide, the terpolymer of vinylpyrrolidone, dimethylaminoethylmethacrylate and vinylcarprolactam, the quaternized ammonium salt, prepared from hydroxyethylcellulose and a trimethylammonium substituted epoxide, the vinylpyrrolidone and methacrylamidopropyltrimethylammoniumchloride and diquaternized polydimethylsiloxanes.

The consistency of hair treatment compositions in accordance with present invention can be improved by means of the addition of thickeners. In this respect, homopolymers of acrylic acid having a molecular weight of 2,000,000 to 6,000,000 g/mol are suitable. Further copolymers of acrylic acid and acrylamide (sodium salt) having a molecular weight of from 2,000,000 to 6,000,000 g/mol, sclerotium gum and copolymers of acrylic acid and methacrylic acid are suitable.

A cosmetic composition in accordance with present invention can be employed in the form of different formulations for different types of applications, e.g., as lotion, as spray lotion, as  
5 cream, as gel, as foam-gel, as aerosol spray, as non-aerosol spray, as aerosol foam, as non-aerosol foam, as o/w- or w/o-emulsion, as micro emulsion or as hair wax.

When the hair treatment composition in accordance with present  
10 invention is provided in the form of an aerosol spray, the composition comprises additionally from 15 to 85 weight %, preferably from 25 to 75 weight % of a propellant and the composition is filled into a pressurized canister having a spray button. As propellants, lower alkanes, such as n-butane,  
15 isobutene and propane as well as mixtures thereof as well as dimethylether or fluorohydrocarbons, such as F 152a (1,1-difluorethane) or F 134 (tetrafluorethane) are suitable, as well as propellants which are present at the pressures in question in gaseous forms such as  $N_2$ ,  $N_2O$  and  $CO_2$  as well as  
20 mixtures of the above-mentioned propellants.

When the hair treatment composition of the present invention is provided in the form of a sprayable non-aerosol hair spray, the composition is sprayed by means of a suitable, mechanical  
25 spraying device. Spray devices of the mechanical type are devices which allow the spraying of a composition without using

a propellant. Suitable mechanical spray devices are, e.g., spray pumps or elastic containers provided with a spray valve, into which the cosmetic composition in accordance with present invention is filled under pressure, whereby the elastic  
5 container is expanded and wherein the cosmetic composition is continuously discharged if the valve is open, due to the contraction of the elastic container.

When the hair treatment composition in accordance with present  
10 invention is provided in the form of a hair foam (mousse), the composition comprises at least one conventional foaming agent known in the art for this purpose. The composition is foamed with or without the aid of propellants or chemical propellants and the foam may be applied to the hair and may remain in the  
15 hair without the need of rinsing the hair. A product in accordance with present invention comprises as additional component a device for the provision of a foam of the composition. Devices for providing a foam are devices which allow the provision of a foam starting from a liquid, with or  
20 without the use of a propellant. Suitable mechanical foaming devices are, e.g., usual foam pumps, or usual aerosol foaming heads.

When the hair treatment composition in accordance with present  
25 invention is provided in the form of a hair gel, it comprises at least one gel forming substance in an amount of preferably



from 0.05 to 10, more preferably from 0.1 to 2 weight %. The viscosity of the gel preferably amounts to from 100 bis 50,000 mm<sup>2</sup>/s , more preferably 1,000 bis 15,000 mm<sup>2</sup>/s at 25°C, measured as dynamic viscosity using a Bohlin Rheometer CS,  
 5 measurement body C25 using a shear velocity of 50 s<sup>-1</sup>.

/

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair wax, it comprises additionally water-insoluble fatty substances or waxy  
 10 substances, or substances which provide the composition with a waxy consistence, in an amount of preferably 0.5 bis 30 weight %. Suitable water unsoluble substances are, for example, emulgators having a HLB-value of below 7, silicone oils, silicone waxes, wax materials (e.g., waxy alcohols, waxy acids,  
 15 waxy esters, as well as natural waxes such as beeswax, Carnauba wax, etc.), fatty alcohols, fatty acids, fatty acid esters or high molecular polyethyleneglycols having a molecular weight of from 800 bis 20,000, preferably from 2,000 to 10,000 g/mol.

20 When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair lotion, it is present as a substantially non-viscous or low viscosity, flowable solution, dispersion or emulsion comprising a content of at least 10 weight %, preferably 20 to 95 weight % of a  
 25 cosmetically acceptable alcohol. As alcohols, the usual

alcohols used for cosmetic purposes can be named, in particular the lower C1 to C4 alcohols such as ethanol and isopropanol.

When the hair treatment composition of the present invention is present in the form of a hair cream, it is preferably provided in the form of an emulsion and it either comprises additional viscosity providing components in an amount of from 0.1 to 10 weight % or the required viscosity and creamy consistency is obtained by means of micelle formation using suitable emulsifiers, fatty acids, fatty alcohols, waxes, etc.

In a preferred embodiment the composition in accordance with present invention is provided in a form enabling, at the same time, the impression of a recallable hairdo as well as providing hair coloration. The composition is then formulated as coloring hair treatment composition, e.g., as coloring fixative, coloring cream, coloring foam, etc. It comprises at least one coloring component. The coloring component may be an organic dye, in particular direct dyes or it may be an inorganic pigment.

The total amount of coloring agent amounts in the composition in accordance with present invention to about 0.01 to 7 weight %, preferably about 0.2 to 4 weight %. Suitable direct colorants to be used in the composition in accordance with present invention are, e.g., triphenylmethane colorants,

aromatic nitro colorants, azo colorants, quinone colorants, cationic or anionic colorants. Suitable are the following:

Nitro dyes (blue):

- 5 1,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene, 1-(2-hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzene (HC Blue No. 2), 1-amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzene (HC Violet No. 1), 4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene-hydrochloride
- 10 (HC Blue No. 12), 4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene-hydrochloride
- 15 (HC Blue No. 9), 1-(3-hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Violet No. 2), 1-methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Blue No. 6), 2-((4-amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoic acid (HC Blue No. 13), 1-(2-aminoethyl-
- 20 amino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene, 4-(di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzene.

Nitro dyes (red):

- 1-amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Red No.
- 25 7), 2-amino-4,6-dinitro-phenene, 1,4-diamino-2-nitrobenzene (CI76070), 4-amino-2-nitro-diphenylamine (HC Red No. 1), 1-

- amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene-hydrochloride  
(HC Red No. 13), 1-amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene, 4-amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene  
(HC Red No. 3), 4-((2-hydroxyethyl)methylamino)-1-
- 5 (methylamino)-2-nitrobenzene, 1-amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzene, 1-amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzene, 4-amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzene, 4-amino-3-nitrophenene, 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenene, 4-[(2-nitrophenyl)amino]phenene (HC Orange No.
- 10 1), 1-[(2-aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzene (HC Orange No. 2), 4-(2,3-dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Orange No. 3), 1-amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Red No. 10), 5-chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-
- 15 nitrobenzene (HC Red No. 11), 2-[(2-hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenene, 4-ethylamino-3-nitrobenzoic acid, 2-[(4-amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoic acid, 2-chlor-6-ethylamino-4-nitrophenene, 2-amino-6-chlor-4-nitrophenene, 4-[(3-hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenene, 2,5-diamino-6-nitro-
- 20 pyridine, 6-amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridine, 3-amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridine, 3-amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridine, 3-((2-hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridine, 3-amino-6-(methylamino)-2-nitropyridine, 6-(ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-
- 25 nitropyridine, 1,2,3,4-tetrahydro-6-nitrochinoxaline, 7-amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

## Nitro dyes (yellow):

- 1,2-diamino-4-nitrobenzene (CI76020), 1-amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzene (HC Yellow No. 5), 1-(2-hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzene (HC Yellow No. 4), 1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzene (HC Yellow No. 2), 2-(di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenene, 2-[(2-hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzene, 2-amino-3-nitrophenene, 1-amino-2-methyl-6-nitrobenzene, 1-(2-hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzene, 2,3-(dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzene, 2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenene (HC Yellow No. 11), 3-[(2-aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzene-hydrochloride (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzene, 4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzene (HC Yellow No. 6), 1-chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzene (HC Yellow No. 10), 1-amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzene, 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzene, 1-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzene (HC Yellow No. 12), 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzene (HC Yellow No. 13), 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamide (HC Yellow No. 15) 3-((2-hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzene, 4-chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzene.

## Quinone dyes:

- 1,4-di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthraquinone, 1,4-di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthraquinone (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-
- 5 anthraquinone (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-aminoethyl)amino]-9,10-anthraquinone (HC Orange No. 5), 1-amino-4-hydroxy-9,10-anthraquinone (CI60710, Disperse Red 15), 1-hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthraquinone, 7-beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-
- 10 3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarboxylic acid (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthraquinone (HC Blue No. 8), 1-[(3-aminopropyl)amino]-9,10-anthraquinone (HC Red No. 8), 1,4-diamino-2-methoxy-9,10-anthraquinone (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No.
- 15 26), 1,4-dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthraquinone (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-diamino-9,10-anthraquinone (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-amino-4-(methylamino)-9,10-anthraquinone (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-hydroxy-3-
- 20 methoxy-1,4-naphthoquinone, 2,5-dihydroxy-1,4-naphthoquinone, 2-hydroxy-3-methyl-1,4-naphthoquinone, N-(6-((3-chlor-4-(methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)urea (HC Red No. 9), 2-((4-(di(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-
- 25 dion (HC Green No. 1), 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (CI75480,

Natural Orange No. 6), 1,2-dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-((2-hydroxyethyl)amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)imino)-4,5-dihydro-5-((2-hydroxyethyl)imino)-1-methyl-1H-pyrazol-

5 sulfate(1:1),hydrate(1:1).

#### Basic dyes:

9-(dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chloride (CI51175; Basic Blue No. 6), di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethyl-

10 amino)naphthyl]carbenium-chloride (CI42595; Basic Blue No. 7), di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)carbenium-chloride (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chloride (CI52015 Basic Blue No. 9), di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenyl-

15 amino)naphthyl]carbenium-chloride (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfate (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chloride

20 (CI56059; Basic Blue No. 99), bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chloride (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chloride (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chloride (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-

25 (diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoic acidchloride (CI45170; Basic Violet No. 10), di(4-aminophenyl)(4-amino-3-

- methylphenyl)carbeniumchloride (CI42510 Basic Violet No. 14),  
 1,3-bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol  
 (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-aminophenyl)azo]-7-(tri-  
 methylammonio)-2-naphthol-chloride (CI12250; Basic Brown No.  
 5 16), 3-[(4-amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethyl-  
 benzeneaminiumchloride (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-  
 amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-  
 chloride, 1-[(4-amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-  
 2-naphthol-chloride (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-diamino-  
 10 2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chloride (CI50240; Basic Red  
 No. 2), 1,4-dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-  
 triazolium-chloride (CI11055; Basic Red No. 22), 2-hydroxy-1-  
 [(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chloride  
 (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-  
 15 dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-  
 chloride (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-methyl-1-phenyl-4-  
 [(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-one-chloride  
 (CI12719; Basic Yellow No. 57), di[4-  
 (dimethylamino)phenyl]iminomethan-hydrochloride (CI41000; Basic  
 20 Yellow No. 2), bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-  
 hydrogensulfate (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), di(4-  
 (dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No.  
 4), 1-(2-morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthraquinone-  
 methylsulfate, 1-[(3-(dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-  
 25 (methylamino)-9,10-anthraquinone-chloride.



## Neutral azo dyes:

- 1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzene (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzene (Disperse Black No. 9), 4-[(4-aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzene (HC Yellow No. 7), 2,6-diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridine, 2-((4-(acetylamino)phenyl)azo)-4-methylphenene (CI11855; Disperse Yellow No. 3).
- 10 Acidic dyes:
- 6-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene-sulfonic acid-disodium salt (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-dinitro-1-naphthol-7-sulfonic acid-disodium salt (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinoline-x,x-sulfonic acid (mixture of mono- and disulfonic acid) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carboxylic acid-trisodium salt (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-one (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-((4-amino-3-sulfo-phenyl)azo)benzenesulfonic acid-disodium salt (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzenesulfonic acid-sodium salt (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-dihydroxyphenyl)azo]-benzenesulfonic acid monosodium salt (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-hydroxynaphth-1-

- yl)azo]-benzenesulfonic acid-sodium salt (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzenesulfonic acid-sodium salt (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-
- 5 naphthaline-sulfonic acid-disodium salt (CI14720; Acid Red No. 14), 4-hydroxy-3-[(2-methoxyphenyl)azo]-1-naphthaline-sulfonic acid-monosodium salt (CI14710; Acid Red No. 4), 6-hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthaline-disulfonic acid-trisodium salt (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-
- 10 hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthaline-disulfonic acid-trisodium salt (CI16185; Acid Red No. 27), 8-amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthaline-disulfonic acid-disodium salt (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthaline-disulfonic acid-disodium
- 15 salt (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoic acid-disodium salt (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxide, internal salt, Sodium salt (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-
- 20 (Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonic acid-disodium salt (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-disodium salt (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-
- 25 1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-disodium salt (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-

- 1 (3H),9' (9H)-xanthen]-3-on-disodium salt (CI45425; Acid Red No. 95), 2-hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzenesulfonic acid-monosodium salt (CI15685; Acid Red No. 184), (2-sulfophenyl)di[4-(ethyl(4-
- 5 sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-disodium salt betaine (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthraquinone-disodium salt (CI 61570; Acid Green No. 25), bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-
- 10 yl)carbenium-internal salt monosodium salt (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-internal salt, sodium salt (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-
- 15 internal salt, calcium salt (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthraquinone-2-sulfonic acid-sodium salt (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-amino-4-(phenylamino)-9,10-anthraquinone-2-sulfonic acid (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-
- 20 yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonic acid-disodium salt (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfo-phenyl)amino]xanthylium-internal salt, monosodium salt (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-hydroxy-4-[(4-methyl-2-
- 25 sulfophenyl)amino]-9,10-anthraquinone-sodium salt (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), bis[3-nitro-4-[(4-

- phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfone (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalene-disulfonic acid disodium salt (CI20470; Acid Black No. 1), 3-hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalene-sulfonic acid-chromium complex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalene-sulfonic acid-disodium salt (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalene-disulfonic acid-tetrasodium salt (CI28440; Food Black No. 1), 3-hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalene-1-sulfonic acid-sodium salt, chromium complex (Acid Red No. 195).

15

- Further colorants known for the purpose of hair coloration, which may be contained in the coloring composition in accordance with the present invention are disclosed in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), page 503 and onwards, as well as H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Volume 3 (1973), page 388 and onwards and K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2nd Edition (1989), pages 782-815.

25

Suitable hair coloring pigments are substantially insoluble colorants in the medium employed in the composition of the present invention and these pigments may be inorganic or organic. Inorganic-organic mixed pigments are also suitable.

5 The pigments are preferably not nanopigments. The preferred particle size is from 1 to 200  $\mu\text{m}$ , preferably 3 to 150  $\mu\text{m}$ , more preferably 10 to 100  $\mu\text{m}$ . Preferred are inorganic pigments. The inorganic pigments may be of natural origin, and may for example be prepared from chalk, ochre, umbra, green earth,

10 burnt terra di sienna or graphite. The pigments may be white pigments, such as titanium dioxide or zinc oxide, they may be black pigments, such as iron oxide black, they may be colored pigments, such as ultra marine or iron oxide red, they may be gloss pigments, metallic effect pigments, pearlescent pigments

15 as well as fluorescent or phosphorescent pigments, although preferably at least one pigment is a colored pigment, i.e. a non-white pigment. Suitable are metal oxides, metal hydroxides and metal oxide hydrates, mixed phase pigments, sulphur - containing silicates, metal sulphides, complex metal cyanides,

20 metal sulphates, metal chromates and metal molybdates as well as the metals themselves (bronze pigments). Suitable are in particular titanium dioxide (CI 77891), black iron oxide (CI 77499), yellow iron oxide (CI 77492), red and brown iron oxide (CI 77491), manganese violet (CI 77742), ultramarine (sodium -

25 aluminium sulfosilicates, CI 77007, pigment blue 2), chromium oxide hydrate (CI 77289), iron blue (ferric ferrocyanide, CI

77510), carmine (cochineal). In particular preferred are pigments on the basis of mica or laminated silica minerals which are coated with a metal oxide or a metal oxychloride, such as titanium dioxide or bismuth oxychloride, as well as

5 additional coloring components, such as iron oxides, iron blue, ultramarine, carmine, etc., where in the color is determined by means of the variation of the layer thickness. Such pigments are for example sold under the trade names Rona®, Colorona®, Dichrona® and Timiron® of the Company Merck, Germany. Organic

10 pigments are for example the natural pigments sepia, gummigutt, bone coal, cassel brown, indigo, chlorophyll and other plant pigments. Synthetic organic pigments are for example azo pigments, anthraquinoid pigments, indigoid pigments, dioxazine pigments, chinacridone pigments, phthalocyanine pigments,

15 isoindolinone pigments, perylene pigments, perinone pigments, metal complex pigments, alkali blue pigments and diketopyrrolopyrrol pigments.

The hair treatment composition in accordance with the present

20 invention preferably comprises additionally at least one hair cosmetic in an amount of from 0.01 to 10, more preferably of from 0.05 to 5 weight %. Preferred hair cosmetics are silicone compounds as well as cationic compounds, which possess due to cationic groups or groups which can be rendered cationic, in

25 particular primary, secondary, tertiary or quaternary amine groups, a substantivity to human hair. Suitable cationic

compounds are selected among cationic surfactants, betainic, amphoteric surfactants, cationic polymers, silicone compounds having a cationic group or groups which can be rendered cationic, cationic derivatized proteins or protein hydrolyzates  
 5 and betain.

Suitable silicone compounds are for example  
 polydimethylsiloxane (INCI: Dimethicone),  $\alpha$ -hydro- $\omega$ -  
 hydroxypolyoxydimethylsilylene (INCI: Dimethiconol), cyclic  
 10 dimethylpolysiloxane (INCI: cyclomethicone),  
 trimethyl(octadecyloxy)silane (INCI: stearoxytrimethylsilane),  
 dimethylsiloxane/glycol copolymer (INCI: dimethicone copolyol),  
 dimethylsiloxane/aminoalkylsiloxane copolymer having terminal  
 hydroxy groups (INCI: amodimethicone), monomethylpolysiloxane  
 15 having lauryl side chains and terminal polyoxyethylene chains  
 and/or polyoxypropylene chains (INCI: lauryl methicone  
 copolyol), dimethylsiloxane/glycol copolymer acetate (INCI:  
 dimethiconcopolyol acetate),  
 dimethylsiloxane/aminoalkylsiloxane copolymer having terminal  
 20 trimethylsilyl groups (INCI: trimethylsilylamodimethicone).

Preferred silicone polymers are dimethicone, cyclomethicone and dimethiconole. Mixtures of silicone polymers are also suitable, for example a mixture of dimethicone and dimethiconol. The designations provided in brackets correspond  
 25 to the nomenclature in accordance with INCI (International

Cosmetic Ingredients), which is employed for the designation of cosmetically relative active ingredients and additives.

Usually further known cosmetic additives may be added to the  
5 hair treatment composition in accordance with the present invention, for example non-fixative non-ionic polymers, such as polyethylene glycols, non -fixative, anionic and natural polymers as well as mixtures thereof, in amounts of preferably from 0.01 to 50 weight %. Perfume oils in amount of from 0.01  
10 to 5 weight %, opacifier such as ethyleneglycoldistearate in an amount of from 0.01 to 5 weight %, surfactants or emulsifiers selected from the classes of anionic, cationic, amphoteric or non-ionic surfactants, such as fatty alcohol sulfates, ethoxylated fatty alcohols, fatty acid alcanolamides, such as  
15 esters of hydrated fatty acids from rizinus oil, in an amount of from 0.1 to 30 weight %, as well as moisturizers, dye receptivity improving agents, light protective agents, anti - oxidative agents as well as preservatives in amounts of from 0.01 to 10 weight % may be added.

20

Figure 1 shows schematically the method for the provision of a recallable, permanent hairdo. A strand of hair is wound onto a curler (bobbin) and a solution in accordance with the present invention comprising a cross -linkable macromer is sprayed  
25 thereon. By irradiation with a suitable source of energy, for



example a UV lamp, the desired permanent shade is fixed.

Subsequently the curler is removed.

Figure 2 shows the deformation of a permanent hairdo and the  
 5 recovery of the permanent shape starting from the temporary  
 shape. The hair curl in the permanent shape possesses a length  
 $l_0$ . The curl in the deformed shape has a length  $l_1$ . The curl  
 in the recovered shape has a length  $l_2$ . The degree of re -  
 attaining the permanent shape (recovery) can be calculated as  
 10 follows:  $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$ .

As measure for the evaluation of the shape memory property of a  
 composition the memory factor may be employed, which considers  
 the transformation ability of a permanent hairdo into a  
 15 temporary shape (shaping factor) as well as the recovery  
 attainability of the permanent form starting from the temporary  
 form (recovery factor, degree of recovery). If one starts with  
 the consideration from an even strand of hair onto which a  
 curly shape has been impressed as permanent shape and onto  
 20 which, subsequently, a second, even shape has been impressed as  
 temporary shape, the shaping factor can be determined in  
 accordance with the following criterion:

Degree of evenness	Shaping factor
Strong curl from the hairline to the end of hair	0
Lesser degree of curliness from the hairline to the end of hair	1
Hairline even, end of hair in the form of a curl	2
Hairline even, slight curvature at the end of hair	3
Even from the end of hairline to the end of hair	4

The recovery factor can be determined in accordance with the following criterion:

Degree of recovery of the permanent shape	Recovery factor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

5

The memory factor M can be calculated using the shaping factor F, the maximum shaping factor  $F=4$ , the recovery factor r and the maximum recovery factor  $R=6$  in accordance with the following equation

10

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

The memory factor should ideally be not below 25, preferably the factor should be between 25 and 33.3, more preferred between 37 and 100.

The following examples are intended to illustrate the subject matter of the present invention further.

10

### Examples

**Example 1: Hair treatment using a thermoset shape memory polymer**

	A
Poly( $\epsilon$ -caprolactone dimethacrylate <sup>1)</sup> )	2 g
THF	Ad 100 g

1) Prepared in accordance with Example 2 of WO 99/42147

15 Onto even hair strands having each a length of 19 cm approximately 1 g of the composition are applied. The strands are wound on curlers and dried. Subsequently the strands are warmed to about 65 to 70°C and a photochemical cross-linking reaction is carried out (UV light, Hg-lamp). After cross-linking and cooling to room temperature the curlers are removed. The curls (impressed permanent shape) had a length of 8 cm.

In order to simulate a deformation by means of cold shaping the curls were subjected to a load of 25 g and were let to hang at room temperature for a) 1 hour, b) 2 hours and 3) 3 hours. The length of the curls after deformation were a) 10 cm, b) 10 cm  
 5 and c) 11.2 cm.

After removal of the weights the strands were heated to about 65 to 70°C. The curls retracted spontaneously to lengths of a) 8 cm, b) 8 cm and c) 8.3 cm. This corresponds to a degree of  
 10 recovery of the impressed hairdo of a) 100%, b) 100% and c) 91%. The degree of recovery (Recovery) can be calculated (see Figure 2) as follows:

$$\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$$

15

In order to impress a second hairdo (temporary shape) a wavy strand (curl) of a length of 3.2 cm was warmed to 70°C and stretched to the initial, complete length of 6.3 cm.

Subsequently the strand was cooled. Upon heating to about 65  
 20 to 70°C the curl spontaneously retracted to a length of 3.9 cm. This corresponds to a degree of recovery of the impressed hairdo (shape) of 77%.

**Examples 2 to 31: Hair treatment using a shape memory polymer**

25

Compositions were prepared comprising each 2 weight % macromer in a mixture of ethanol and water (50/50) employing the following macromers and macromer mixtures in the indicated weight ratios.

5

	2	3	4	5	6	7	8	9
PEG (4k) - DMA	100	100						
PEG (8k) - DMA			100	100	70	70	80	80
PPG- (475) - MA					30	30	20	20
initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	10	11	12	13	14	15	16	17
PEG (8k) - DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
PEG- (526) -MA	30	30	20	20				
PPG- (430) -MA					30	30	20	20
initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	18	19	20	21	22	23	24	25
PEG(8k) - DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
NoO- PPG(400) - MA	30	30	20	20				
MeO- PEG(300) - MA					30	30	20	20
initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	26	27	28	29	30	31
PEG(8k) - DMA	70	70	80	80		
MeO- PPG(200) - MA	30	30	20	20		
PEG(10k) - DMA					100	100
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

Application of compositions 2 to 31 was carried out as  
5 explained in Example 1. The results obtained were comparable.

**Examples 32 to 41: Hair treatment using shape memory polymers**

Compositions were prepared comprising each 2 weight % macromer in THF using the following macromers and macromer mixtures in 5 the weight ratios as indicated:

	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
PLGA (7k) - DMA	100	100								
PCl (10k) - DMA			100	100	70	70	70	70	70	70
NoO- PPG (400) - MA					30	30				
NoO- PPG (475) - MA							30	30		
PEG (526) - MA									30	30
initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

The application of compositions 32 to 41 was carried out as disclosed in Example 1. The results obtained were comparable.

10

**Example 42: Hair treatment using shape memory polymer**

A composition was prepared comprising 2 weight % PLGA(7k) -DMA macromer in ethylacetate and this composition was applied on hair. After the hair has been brought into the desired shape this shape was fixed by means of irradiation with UV light.

5

The preparation of the macromers employed in Examples 2 to 42 was carried out on the basis of the disclosure in WO 99/42147.

The abbreviations as used in the examples to designate the

10 following materials:

PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA: poly(ethylene-glycol)-dimethacrylate

PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: poly(propylene-glycol)-methacrylate

15 PEG-(526)-MA poly(ethylene-glycol)-methacrylate

NoO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA: nonyl-poly(propylene-glycol)-methacrylate

MeO-PEG-(300)-MA: methyl-poly(ethylene-glycol)-methacrylate

MeO-PPG(200)-MA: methyl-poly(propylene-glycol)-methacrylate

20 PLGA(7k)-DMA: poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate

PCl(10k)-DMA: poly( $\epsilon$ -caprolactone)-dimethacrylate

**Examples 43-50: hair treatment using thermoplastic shape memory polymers**

25

The shape memory polymers used in the following were prepared from two different macrodiols and trimethylhexan -1,6-



- diisocyanate in accordance with the procedure disclosed in example 1 of WO 99/42147. Compositions for hair treatment were prepared comprising 0.5 wt. % of the multiblock copolymer in a suitable solvent or solvent mixture, such as water, ethanol, tetrahydrofuran, trichloromethane or a mixture of water/ethanol/THF.

Macrodiol	43	44	45	46
PDX 1500 [wt.%]	48			
PLGA 2000 [wt.%]	52			
PCL 4000 [wt.%]		60		
PCL 10000 [wt.%]			50	60
PDL 2000 [wt.%]		40		
PDL 3000 [wt.%]			50	40
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T <sub>trans</sub> [°C]	34	48	55	55
T' <sub>trans</sub> [°C]	85	89	87	87

10

Macrodiol	47	48	49	50
PCL 10000 [wt.%]	78	59	40	20
PDL 10000 [wt.%]	22	41	60	80
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T <sub>trans</sub> [°C]	55	54	55	54
T' <sub>trans</sub> [°C]	91	91	93	94

The abbreviations of the macrodiols have the following meaning:

PDX: Poly(para-dioxanone)

PLGA: Poly(L-lactide-co-glycolide)

PCL: Poly(ε-caprolactone)

- 15 PDL: Poly(pentadecalactone)

The numbers presented in connection with the macrodiols represent the approx. molecular weight of the macrodiols ( $\pm 100$ ).

- 5 7 g of the composition is applied onto even hair strands. The hair is wound onto curlers, followed by drying. Subsequently the hair is warmed to about 95°C. After cooling to room temperature (about 25°C) the curlers are removed. The curls (impressed permanent shape) had a length of 4.5 cm. Impressing
- 10 a second shape of a hairdo (temporary shape) is achieved by warming the curled strand to about 55°C, stretching the hair to the initial full length (16 cm) and cooling to room temperature. Rewarming to about 55°C gave rise to a spontaneous retraction of the curls to a length of 8 cm. This corresponds
- 15 to a degree of recovery of about 70%.

## CLAIMS

1. Method for the treatment of hair, comprising
  - applying a composition onto hair, wherein the composition comprises at least one active agent, selected among compounds, which are, alone or in combination with further compounds, capable, after application to hair and after the carrying out of the treatment of hair described in the following, to provide a shape memory effect;
  - previously, at the same time or subsequent to the application of the composition, bringing the hair into a desired shape (permanent memory shape) and
  - fixing the memory shape subsequently by inducing a chemical or physical change of the applied agents;
 wherein, after a desired or undesired deformation of the memory shape, the initial memory shape can be substantially recovered by means of a physical stimulation.
  
2. Method for hair treatment according to claim 1, wherein
  - the composition comprises at least one cross-linkable macromer, which forms after crosslinking a shape-memory polymer, wherein the macromer
    - a) comprises cross-linkable segments, which are cross-linkable by means of chemical bonds, and

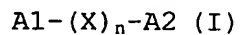
b) thermoplastic segments, which are not chemically cross-linkable,

- wherein the fixing the memory shape is achieved by means of chemical cross-linking of the macromer in order to form the shape-memory polymer, and wherein the shape-memory polymer possesses at least one transition temperature  $T_{trans}$ .

3. Method for hair treatment, wherein

- a hairdo (permanent shape) programmed in accordance with the method according to claim 1 or claim 2 is heated to a temperature above  $T_{trans}$ ,
- the hair is brought into a second (temporary) shape, and
- the second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

4. Method in accordance with any of the preceding claims, wherein the cross-linkable macromer is selected among compounds having the general formula



Wherein A1 and A2 represent a reactive, chemically cross-linkable group and wherein  $-(X)_n-$  represents a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment.

5. Method according to claim 4, wherein the cross -linkable macromer is selected from polyesters, oligoesters, polyalkylene-glycols, oligoalkylene -glycols, polyalkylene carbonates and oligoalkylene carbonates substituted with at least two acrylate groups or methacrylate groups.
6. Method in accordance with claim 5, wherein the cross -linkable macromer is selected among poly( $\epsilon$ -caprolactone)-dimethacrylate, poly(DL -lactide)-dimethacrylate, poly(L -lactide-co-glycolide)-dimethacrylate, poly(ethylene glycol)dimethacrylate, poly(propylene glycol)dimethacrylate, PEG -block-PPG-block-PEG-dimethacrylate, poly(ethyleneadipate) -dimethacrylate and hexamethylenecarbonatedimethacrylate.
7. Method in accordance with any of the preceding claims, wherein the composition comprises in addition a macromer having only one chemically reactive group, provided at the terminal or at a side chain.
8. Method in accordance with claim 7, characterized in that the additional macromer is selected among compounds of the following general formula
- $$R-(X')_n-A_3$$
- wherein R represents a monovalent organic residue, A<sub>3</sub> represents a reactive, chemically cross-linkable group and

wherein  $-(X')_n-$  represents a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment.

9. Method in accordance with claim 8, wherein the additional  
 5 macromer is selected among polyalkylene -glycols substituted with one acrylate group or met hacrylate group and monoalkylethers thereof as well as block copolymers thereof.
10. Method in accordance with claim 9, wherein the additional  
 10 macromer substituted with only one chemically reactive group is selected among poly(ethylene - glycols)monoacrylate, p oly(propylene-glycol)monoacrylate and monalkylethers thereof.
11. Method in accordance with claim 1, wherein the composition  
 15 comprises at least to active agents, which alone show no or only weak shape memory properties, but which, after combined applicati on to hair provide a synergistically  
 20 increased shape memory effect.
12. Method according to claim 1, wherein  
 25 the composition comprises at least one shape memory polymer, which comprises

a) at least one hard segment which can be crosslinked by means of physical interactions, having a first transition temperature  $T'_{trans}$ , which lies above room temperature, and

b) at least one soft segment having a second transition temperature  $T_{trans}$  which lies below  $T'_{trans}$ , and

wherein the memory shape is fixed by means of a physical crosslinking of the shape memory polymers.

13. Method accordance to claim 12, wherein the shaping of the hairs occurs under warming to a temperature of at least  $T'_{trans}$  and wherein the subsequent fixation of the hairdo occurs by means of cooling to a temperature below  $T'_{trans}$ .

14. Method for hair treatment, wherein

- a programmed hairdo (permanent shape) obtained in accordance with a method according to claims 12 or 13, is warmed to a temperature between  $T'_{trans}$  and  $T_{trans}$ ,
- wherein the hair is then brought into a second (temporary) shape and
- wherein the second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

15. Method for reprogramming of a hairdo (permanent shape) obtained in accordance with the method according to claim 12 into a new permanent shape, wherein

- the is hairdo is warmed to a temperature above  $T'_{trans}$
- 5 - followed by bringing the hair into a new shape and
- followed by fixing the new shape by means of cooling to a temperature below  $T'_{trans}$ .

16. Method in accordance with any of claims 12 to 15, characterized in that the shape memory polymer possesses a degree of crystallinity of from 3 to 80% and wherein the ratio of the moduli of elasticity below and above  $T_{trans}$  is at least 20.

15 17. Method according to any of claims 12 to 16, characterized in that the shape memory polymer is a copolyester urethane.

18. Method according to claim 17, characterized in that the shape memory polymer is the reaction product of (a) two different macrodiols, selected among  $\alpha, \omega$ -dihydroxypolyesters,  $\alpha, \omega$ -dihydroxyoligoesters,  $\alpha, \omega$ -dihydroxypoly lactones and  $\alpha, \omega$ -dihydroxyoligolactones, and (b) at least one diisocyanate.



19. Method for the recovery of a programmed hairdo  
(permanent shape) obtained by one of the methods according to claims 1, 2, 11, 12 or 15, where in the hairdo in a temporary shape according to claim 3 or claim 14 or in the shape of a hairdo obtained by cold forming, is warmed to a temperature above  $T_{trans}$ .
20. Cosmetic composition, comprising in a cosmetically suitable medium at least one active agent, selected among compounds which, alone or in combination with other compounds, are capable, after application to hair and carrying out the treatment according to any of claims 1 to 19, to provide a shape memory effect to hairs.
21. Cosmetic composition according to claim 20, wherein the active agent a macromer which is cross-linkable to a shape-memory polymer, wherein the cross-linked shape-memory polymer possesses at least one transition temperature  $T_{trans}$  and wherein the macromer comprises
- a) cross-linkable segments which are cross-linkable by means of chemical bonds, and
  - b) thermoplastic segments, which are not chemically cross-linkable.
22. Cosmetic composition in accordance with claim 20, characterized in that the active agent is a shape

memory polymer, which comprises at least one hard  
 segment with a first transition temperature  $T'_{trans}$   
 which is crosslinkable by means of physical  
 interactions, wherein the first transition temperature  
 5 is above room temperature, and at least one soft  
 segment having a second transition temperature  $T'_{trans}$   
 which lies below  $T'_{trans}$ .

23. Composition in accordance with claim 20 characterized in  
 10 that at least two active agents are contained, which alone  
 do not show shape memory properties or only weak shape  
 memory properties but which, after combined application  
 according to claim 1, provide the hair with a  
 synergistically increase shape memory effect.

15

24. Composition in accordance with any of claims 20 to 23,  
 characterized in that additionally 0.01 to 25 wt. -% of at  
 least one active agent are contained, selected among hair  
 cosmetics, hair fixatives and hair colorants.

20

25. Cosmetic composition in accordance with any of claims 20  
 to 24, characterized in that it is provided in the form of  
 a lotion, a spray lotion, a cream, a gel, a foam gel, an  
 aerosol spray, a non-aerosol spray, an aerosol foam, a  
 25 non-aerosol foam, a O/W-emulsion or W/O-emulsion, a macro  
 emulsion or a hair wax.

26. Use of macromers which are cross -linkable to shape -memory polymers for the treatment of hair, wherei n the macromer comprises
- 5 a) cross-linkable segments, which are cross -linkable by means of chemical bonds, and
- b) thermoplastic segments, which are not chemically cross -linkable,
- wherein the shape -memory polymers do possess at least one
- 10 transition temperature  $T_{trans}$ .
27. Use of a physically crosslinkable shape memory polymer for hair treatment, wherein the shape memory polymer comprises at least one hard segment with a first transition temperature
- 15  $T'_{trans}$ , which is crosslinkable by means of physical interactions, wherein the first transition temperature is above room temperature, and at least one soft segment having a second transition temperature  $T_{trans}$ , which lies below  $T'_{trans}$ .

**Abstract**

Disclosed is a method for achieving a recallable hair deformation. A composition is applied onto hair, comprising at least one active agent, which, alone or in combination with further compounds, is able, after application to the hair and after carrying out the treatment of hair in accordance with the present invention, to provide a shape memory effect. The hair is brought into a defined (permanent) shape and the permanent shape is subsequently fixed by means of inducing a chemical or physical change of the applied agents, wherein after a desired or undesired deformation, the memory shape of the initial memory shape may be recovered by means of a physical stimulation. Suitable active agents are for example macromers which may be cross-linked to provide shape memory polymers, wherein the permanent shape is fixed by means of the chemical cross-linking of the macromer, providing a shape memory polymer, which possesses at least one transition temperature  $T_{trans}$ . Suitable active agents are also shape memory polymers, which have hard segments which may be cross-linked by physical interactions having a first transition temperature  $T'_{trans}$ , which preferably is at least 10°C above room temperature, and soft segments having a second transition temperature which preferably is at least 10°C below  $T'_{trans}$ . In addition to the permanent hairdo, a second (temporary) shape can be impressed. Furthermore, disclosed is a method for the recovery of a once

programmed permanent hairdo, which has been brought into a temporary shape or which has been deformed in any other way.

5

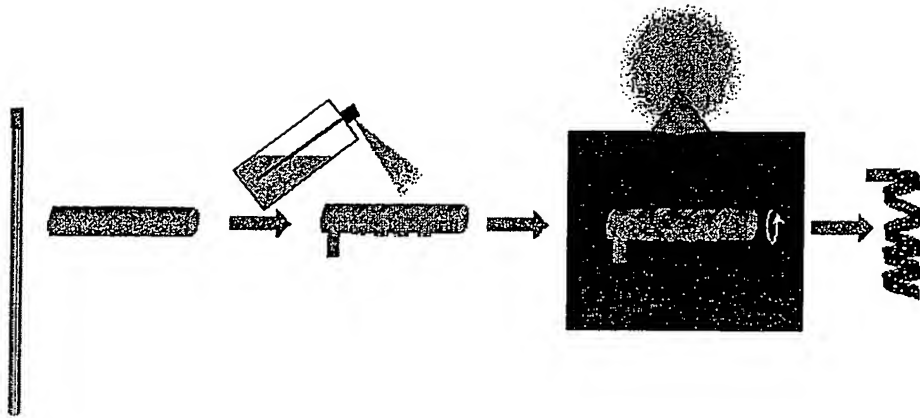
10

15

20

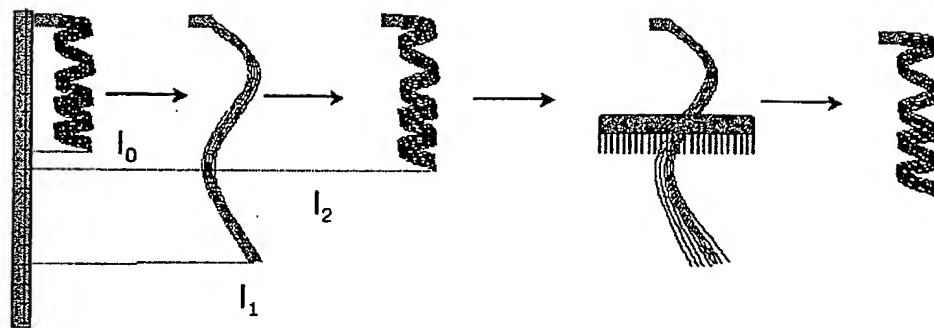
25

Figur 1:



5

Figur 2:



10

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/084490 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06

Am Mühlgraben 5, 64404 Bickenbach (DE). UHL, Stefan  
[DE/DE]; Pulverhäuser Weg 82, 64295 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03734

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. April 2003 (10.04.2003)

(74) Anwalt: GRÜNECKER KINKELDEY STOCKMAIR  
& SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58, 80538  
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 858.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE  
102 28 120.3 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE]; Carlstrasse  
50, 52531 Uebach-Palenberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LENDLEIN, Andreas  
[DE/DE]; Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE).  
GRASSER, Werner [DE/DE]; Innere Uferstr. 24, 86153  
Augsburg (DE). KRATZ, Karl [DE/DE]; Pestalozzistrasse  
11, 41236 Mönchengladbach (DE). KRAUSE,  
Thomas [DE/DE]; Ebenstädter Kirchstrasse 16, 64297  
Darmstadt (DE). KALBFLEISCH, Axel [DE/DE]; Am  
Kaiserschlag 80, 64295 Darmstadt (DE). LANG, Günther  
[DE/DE]; Auf der Roten Erde 10, 64354 Reinheim (DE).  
ALLWOHN, Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558  
Burgschwalbach (DE). BURGHaus, Johannes [DE/DE];  
Raibacher Tal 21, 64823 Gross-Umstadt (DE). SENDEL-  
BACH, Gerhard [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 22,  
64297 Darmstadt (DE). MATTINGER, Detlef [DE/DE];

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE GENERATION OF MEMORY EFFECTS ON HAIR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FORMGEDÄCHTNISEFFEKTEN AUF HAAREN

(57) Abstract: A method for achieving a reproducible hair shape is disclosed in which a composition is applied to the hair which comprises at least one active agent which, alone or in combination with other materials, can give hair a form memory effect after application to the hair and after carrying out the method according to the invention. The hair is given a particular (permanent) form and said permanent form is fixed by inducing a chemical or physical transition in the applied agents, whereby after a desired or undesired deformation of the memory form, the original memory form may be regenerated by means of a physical stimulation. Furthermore a method is disclosed for the reproduction of a previously programmed permanent hair style which has been transiently transformed into a temporary form or otherwise misshapen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung beschrieben, bei welchem eine Zusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, welche mindestens einen Wirkstoff enthält, welcher alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage ist, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der erfindungsgemässen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen. Das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschliessend wird die permanente Form durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert, wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation wiederherstellbar ist. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.



WO 03/084490 A1

### Verfahren zur Erzeugung von Formgedächtniseffekten auf Haaren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von  
5 Wirkstoffen, welche den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt verleihen, insbesondere von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren oder von Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen  
10 temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger  
15 Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von  
20 relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue  
25 Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung  
30 ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.



Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten.

- 5 Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von  $T_g$  die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter  $T_g$  fixiert. Bei erneutem erwärmen oberhalb  $T_g$  erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften  
10 der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

- Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für  
15 eine abrufbare, insbesondere für eine wiederholt abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne  
20 schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform  
25 zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor  
30 erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach  
5 Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen;
  - vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form  
10 (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
  - anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;
- wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der  
15 Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.

Eine besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 20 - eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
    - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
    - 25 b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
  - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
  - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers  
30 unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird,
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf  
5 eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  
15  $T_{trans}$  erwärmt.

Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt,  
20 in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem  
25 ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher  
30 Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt

mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

- 5 Der Formgedächtnis -Effekt von Haaren ist die Eigenschaft, dass eine bestimmte Frisurenform (permanente Gedächtnisform) nach einer Deformation spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus im wesentlichen wiederhergestellt werden kann, d.h. bei einem ersten
- 10 Relaxationszyklus vorzugsweise zu mindestens 30%, besonders bevorzugt zu mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise zu mindestens 60%, besonders bevorzugt zu mindestens 80% oder 90%.
- 15 Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische
- 20 Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die
- 25 Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann
- 30 gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{\text{trans}}$  auf. Hierbei kann es sich um eine

- Schmelztemperatur  $T_m$  oder um eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise
- 5 mindestens 20. Die Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ), insbesondere mindestens  $30^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $40^\circ\text{C}$  und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.
- 10
- Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch
- 15 vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt
- 20 mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.
- 25 Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können. Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147
- 30 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer Übergangstemperatur  $T_{trans}$  sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und

Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der

5 Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von

Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende

10 Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven

15 Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die

20 jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus

25 mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen

30 Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Formgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur  $T_{trans}$  und geeignete Elastizitätsmodule ober- und unterhalb von  $T_{trans}$  verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder

anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment  $(X)_n$  steht vorzugsweise für  
10 Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly( $\epsilon$ -caprolactone),  
15 Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder  
20 Methacrylaten substituiert sind.

Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln.  
25 Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind  
30 auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polymere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Cellu-

loseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfate Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

10

Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinyl alcohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Poly(lactid-co-glycolide), Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat),

15

20

Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly-

25

(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat); Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)];

30

Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,



Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die

- 5 Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A<sub>3</sub> für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')<sub>n</sub>- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- A<sub>3</sub> ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das  
15 Segment (X')<sub>n</sub> steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

- Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden  
20 Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen

- vorzugseise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen  
25 vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A) sind z.B. geeignet: Poly(ε-caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylen-glykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat,

- 30 Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Eine weitere besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Zusammensetzung, welche mindestens ein Formgedächtnispolymer enthält, auf das Haar aufgebracht wird, wobei  
5 das Formgedächtnispolymer mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  aufweist und
  - a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ ,  
10 die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur liegt, und
  - b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ ,  
vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist,
- 15 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung  
20 auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  und die Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur, vorzugsweise mindestens 20°C, bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C. Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar  
25 kann auf verschiedenene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z .B. Kamm, Bürste etc. und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer  
30 Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte,

abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück. Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht. Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert.

Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische

- Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.
- Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen  $T_m$  oder um Glasübergangstemperaturen  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.  $T_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für  $T_{trans}$  sind z.B. von 25 bis 100°C, von 30 bis 75°C, von von 35 bis 70°C oder von 40 bis 60°C. Die obere Übergangstemperatur  $T'_{trans}$  liegt

über  $T_{trans}$  und ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird.  $T'_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von  $T_{trans}$ , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt  $T'_{trans}$  mindestens  $10^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $20^{\circ}\text{C}$  oder mindestens  $30^{\circ}\text{C}$  oberhalb  $T_{trans}$ . Die Differenz zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  kann beispielsweise von  $10$  bis  $80^{\circ}\text{C}$ , von  $20$  bis  $70^{\circ}\text{C}$  oder von  $30$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  betragen. Geeignete Bereiche für  $T'_{trans}$  sind z.B. von  $40$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , von  $50$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  oder von  $70$  bis  $95^{\circ}\text{C}$ .

Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind Polymere, welche aus mindestens einem harten Segment und mindestens einem weichen Segment bestehen. Das harte Segment weist physikalische Vernetzungen auf und hat eine Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als  $10^{\circ}\text{C}$  oberhalb  $20^{\circ}\text{C}$  liegt. Das weiche Segment hat eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens  $10^{\circ}\text{C}$  unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt. Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise  $400$  bis  $30000$ , vorzugsweise  $1000$  bis  $20000$  oder  $1500$  bis  $15000$ . Es kann sich um lineare Di-, Tri-, Tetra- oder Multiblockcopolymere, um verzweigte, dendritische oder gepfropfte Copolymere handeln. Vorzugsweise handelt es sich nicht um lineare Polyetherurethane, die Bis(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon enthalten. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von  $30000$  bis  $1000000$ , vorzugsweise von  $50000$  bis  $700000$  oder von  $70000$  bis

400000 betragen. Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind in der WO 99/42147 beschrieben und werden dort als thermoplastische Polymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen thermoplastischen Polymere sowie die dort  
5 beschriebenen Herstellungsmethoden sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders  
10 bevorzugt mindestens 20. Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche oder synthetische Polymersegmente sind die gleichen wie die oben für die vernetzbaren  
15 Makromere genannten.

Geeignete Formgedächtnispolymere sind insbesondere Multiblock-Copolymere, welche mindestens eine erste Art von Blöcken und mindestens eine davon verschiedene zweite Art von Blöcken  
20 aufweisen, wobei die Blöcke bewirken, dass das Multiblock-Copolymer zwei verschiedene Übergangstemperaturen aufweist. Geeignete Multiblock-Copolymere sind insbesondere solche, die hergestellt sind aus mindestens zwei verschiedenen Macrodiolen und mindestens einem Diisocyanat. Macrodirole sind Oligomere oder  
25 Polymere mit mindestens zwei freien Hydroxygruppen. Oligomere bestehen in der Regel aus mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, insbesondere 4 bis 20, 5 bis 15 oder 6 bis 10 Monomeren. Die Macrodirole können die allgemeine Formel  $HO-A-OH$  aufweisen, wobei A eine divalente, oligomere oder polymere Gruppe bedeutet,  
30 vorzugsweise Polyester oder Oligoester. Das Diisocyanat kann die allgemeine Formel  $OCN-B-NCO$  aufweisen, wobei B für eine divalente organische Gruppe steht, vorzugsweise für eine Alkylen- oder Arylengruppe, die mit weiteren Substituenten substituiert sein kann. Die Alkylengruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein

und hat vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 20 oder 5 bis 15 C-Atome.

Besonders bevorzugte Formgedächtnispolymere sind die in der WO  
5 99/42147 beschriebenen Copolyesterurethane, insbesondere den  
Reaktionsprodukten aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen,  
ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-  
oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polylactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-  
oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt  
10 Trimethylhexan-1,6-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind  
Makrodiole aus Poly(para-dioxanon) (PDX), Poly(pentadecalacton)  
(PDL), Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL), Poly(L-lactid-co-glycolid)  
(PLGA). Die Molmassen der Makrodiole liegen bevorzugt im Bereich  
von 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis  
15 15000. Die Molmassen der resultierenden Multiblock-Copolymere  
betragen bevorzugt  $M_w$  = von 30000 bis 1000000, besonders bevorzugt  
von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 g/mol, bestimmbar  
durch GPC. Die Polydispersitäten liegen vorzugsweise im Bereich  
von 1,7 - 2,0.

20

Eine weitere besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur  
Haarbehandlung unter Verwendung einer Wirkstoffzusammensetzung in  
der mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine  
oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die  
25 bei gemeinsamer Anwendung gemäß den oben genannten Verfahren  
Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt  
verleihen.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung  
30 enthalten mindestens einen, einen Formgedächtniseffekt von Haaren  
bewirkenden Wirkstoff in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25  
Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem  
geeigneten Medium. Die Zusammensetzung kann u.a. als Lösung,  
Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das

flüssige, gelförmige, halbfeste oder feste Medium ist dabei im wesentlichen kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

- Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als
- 5 Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische
- 10 Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen
- 15 sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.
- 20 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.
- 25 Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger
- 30 Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften



modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen

5 Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere

10 des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen,

15 filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel

20 ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie

25 Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-

30 Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -

methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das

5 Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethyl-aminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit

10 Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind

15 beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind

20 geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines

25 Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines

30 Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe

wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

5

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche

10

Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen.

Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische

15

Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

20

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne

25

Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels

30

ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

- Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels
- 5 beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s<sup>-1</sup>.
- 10 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe
- 15 sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem
- 20 Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.
- Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose
- 25 oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und
- 30 Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in

einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als

10 Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

15 Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe,

20 kationische oder anionische Farbstoffe. Geeignet sind:  
Nitrofarbstoffe (blau):

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol

25 (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-

30 [(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-

dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

- 5 Nitrofarbstoffe (rot):
- 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-
- 10 Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)-
- 15 amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-
- 20 nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-
- 25 nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitro-
- 30 pyridin, 6-Amino-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 3-Amino-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-
- nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

Nitrofarbstoffe (gelb):

- 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15) 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol.

#### Chinonfarbstoffe:

- 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No.

- 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methyldamino)-9,10-anthrachinon  
 5 (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methyldamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-  
 10 ((2-Hydroxyethyl)amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)imino)-4,5-dihydro-5-((2-hydroxyethyl)imino)-1-methyl-1H-Pyrazol-sulfat (1:1), hydrat (1:1).

Basische Farbstoffe:

- 20 9-(Dimethyldamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethyldamino)phenyl][4-(ethyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethyldamino)phenyl)-(4-(methyl-phenyldamino)naphthalin-1-yl)-carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-  
 25 Di(dimethyldamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015 Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethyldamino)phenyl][4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[[4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-  
 30 Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethyldamino)phenyl][4-(methyldamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic



- Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchlorid (CI42510 Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaniniumchlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid, 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethanhydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid.
- 30 Neutrale Azofarbstoffe:
- 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC
- 35 Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-[(4-

(Acetylamino)phenyl)azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Saure Farbstoffe:

- 5 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure)
- 10 (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-((4-Amino-3-sulfophenyl)azo)benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid
- 15 Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-
- 20 benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxy-
- 25 phenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid Red No. 4), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-
- 30 1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid

- Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz Mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid

Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid  
5 Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No.  
10 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in  
15 dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und  
20 Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein.  
25 Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 µm, insbesondere 3 bis 150 µm, besonders bevorzugt 10 bis 100 µm. Bevorzugt sind anorganische Pigmente. Die anorganischen Pigmente können  
30 natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B. Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder

- Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlglanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind
- 5 Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallsulfide, Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI
- 10 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510), Carmine (Cochineal). Besonders bevorzugt sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem
- 15 Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder Wismutoxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der Schichtdicke bestimmt ist. Derartige Pigmente werden
- 20 beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona<sup>®</sup>, Colorona<sup>®</sup>, Dichrona<sup>®</sup> und Timiron<sup>®</sup> von der Firma Merck, Deutschland vertrieben. Organische Pigmente sind z.B. die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo, Chlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische
- 25 Pigmente sind z.B. Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon-, Perylen- und Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblau- und Diketopyrrolopyrrolpigmente.
- 30 Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder

kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren

5 Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon),  $\alpha$ -Hydro- $\omega$ -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxymethyltrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer

15 mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyolacetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit

20 Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der

25 INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B.

30 nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%,

- Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten
- 5 Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.
- 10 Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-
- 15 Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.
- Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form.
- 20 Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge  $l_0$ . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge  $l_1$ . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge  $l_2$ . Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach:  $\text{Recovery} = (l_1 \times l_2) / (l_1 \times l_0)$ .
- 25 Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form
- 30 aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach
- 35 folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen, bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

## 15 Beispiele

**Beispiel 1: Haarbehandlung mit einem Thermoset Formgedächtnispolymer**

	A
Poly( $\epsilon$ -caprolacton)dimethacrylat <sup>1)</sup>	2 g



THF	Ad 100 g
-----	----------

<sup>1)</sup> hergestellt gemäß Beispiel 2 der WO 99/42147

Auf glatte Haarsträhnen einer Länge von je 19 cm wurden ca. 1 g der Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähnen wurden auf Wickler  
 5 gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 65 bis 70°C erwärmt und photochemisch (UV-Licht; Hg-Lampe oder Gesichtsbräuner) ausgehärtet. Nach Aushärtung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Wickler entfernt. Die Locken (aufgeprägte permanente Form) hatten eine Länge von 8 cm.

10

Zur Simulation einer Deformation durch Kaltverformung wurden die Locken mit einem Gewicht von je 25 g beschwert und a) 1 Stunde, b) 2 Stunden und c) 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgehängt. Die Längen der Locken nach Deformation betrugen a) 10 cm, b) 10 cm und  
 15 c) 11,2 cm.

Nach Abnahme der Gewichte wurde auf ca. 65-70°C erwärmt. Die Locken zogen sich spontan zusammen auf Längen von a) 8 cm, b) 8 cm und c) 8,3 cm. Dies entspricht Wiederherstellungsgraden der  
 20 aufgeprägten Frisurenform von a) 100 %, b) 100 % und c) 91 %. Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach (vgl. Figur 2):  $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde  
 25 eine gewellte Strähne (Locke) einer Länge von 3,2 cm auf ca. 65-70°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge von 6,3 cm gestreckt und abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 65-70°C zog sich die Locke spontan zusammen auf eine Länge von 3,9 cm. Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten  
 30 Frisurenform von 77 %.

**Beispiele 2 bis 31: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer**

Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.%  
Macromer in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50/50) mit den folgenden  
Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden  
Gewichtsverhältnissen

5

	2	3	4	5	6	7	8	9
PEG (4k) -DMA	100	100						
PEG (8k) -DMA			100	100	70	70	80	80
PPG- (475) - MA					30	30	20	20
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	10	11	12	13	14	15	16	17
PEG (8k) -DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
PEG- (526) - MA	30	30	20	20				
PPG- (430) - MA					30	30	20	20
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

	18	19	20	21	22	23	24	25
PEG (8k) -DMA	70	70	80	80	70	70	80	80
NoO- PPG (400) -MA	30	30	20	20				
MeO-PEG- (300) -MA					30	30	20	20
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

10

	26	27	28	29	30	31
PEG (8k) -DMA	70	70	80	80		
MeO- PPG (200) -MA	30	30	20	20		

PEG (10k) - DMA					100	100
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

Die Anwendung der Zusammensetzungen 2 bis 31 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

#### Beispiele 32 bis 41: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

5

Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.% Macromer in THF mit den folgenden Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen:

	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
PLGA (7k) -DMA	100	100								
PCL (10k) -DMA			100	100	70	70	70	70	70	70
NoO- PPG (400) -MA					30	30				
NoO- PPG (475) -MA							30	30		
PEG (526) -MA									30	30
Initiator	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN	-	AiBN

10 Die Anwendung der Zusammensetzungen 32 bis 41 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

#### Beispiel 42: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

15 Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt aus 2 Gew.% PLGA (7k) -DMA Macromer in Ethylacetat und auf das Haar aufgebracht. Nachdem das Haar in Form gebracht wurde, wurde die Form durch Bestrahlung mit UV-Licht fixiert.

20 Die Herstellung der in den Beispielen 2 bis 42 verwendeten Makromere erfolgte analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: Poly(propylenglykol)-methacrylat

PEG-(526)-MA: Poly(ethylenglykol)-methacrylat

5 NoO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA:

Nonyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

MeO-PEG-(300)-MA: Methyl-poly(ethylenglykol)-methacrylat

MeO-PPG(200)-MA: Methyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

10 PCL(10k)-DMA: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat

#### Beispiele 43-50: Haarbehandlung mit thermoplastischem Formgedächtnispolymer

Die Formgedächtnispolymere wurden hergestellt aus je zwei

15 verschiedenen Makrodiolen und Trimethylhexan-1,6-diisocyanat analog Beispiel 1 der WO 99/42147. Die Zusammensetzungen zur Haarbehandlung wurden hergestellt aus jeweils 0,5 Gew% Multiblock Copolymer in einem geeignetem Lösungsmittel oder

20 Lösungsmittelgemisch wie z.B. Wasser, Ethanol, Tetrahydrofuran, Chloroform oder Gemischen dieser Lösungsmittel, insbesondere Tetrahydrofuran, Chloroform oder einem Wasser/Ethanol/THF Gemisch.

Makrodiol	43	44	45	46
PDX 1500 [Gew.%]	48			
PLGA 2000 [Gew.%]	52			
PCL 4000 [Gew.%]		60		
PCL 10000 [Gew.%]			50	60
PDL 2000 [Gew.%]		40		
PDL 3000 [Gew.%]			50	40
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T <sub>trans</sub> [°C]	34	48	55	55
T' <sub>trans</sub> [°C]	85	89	87	87

Makrodiol	47	48	49	50
PCL 10000 [Gew.%]	78	59	40	20

PDL 10000 [Gew. %]	22	41	60	80
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T <sub>trans</sub> [°C]	55	54	55	54
T' <sub>trans</sub> [°C]	91	91	93	94

Die Abkürzungen der Makrodiole bedeuten:

PDX: Poly(para-dioxanon)

PLGA: Poly(L-lactid-co-glycolid)

PCL: Poly(ε-caprolacton)

5 PDL: Poly(pentadecalacton)

Die Zahlenangaben bei den Bezeichnungen der Makrodiole stehen jeweils für das ungefähre Molekulargewicht der Makrodiole ( $\pm 100$ ).

10 Auf eine glatte Haarsträhne wurden 7 g der Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähne wurde auf einen Wickler gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 95°C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wurde der Wickler entfernt. Die Locke (aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von 4,5 cm.

15

Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde die gewellte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (16 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 55°C zog sich die Locke spontan  
20 zusammen auf eine Länge von 8 cm. Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten Frisurenform von ca. 70%.

## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 5           - eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen
- 10          Formgedächtnis-Effekt zu verleihen;
- vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
- 15          - anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird; wobei
- nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar
- 20          ist.

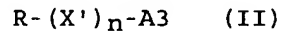
## 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

- die Wirkstoffzusammensetzung mindestens ein vernetzbares Makromer enthält, welches nach Vernetzung ein
- 25          Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- 30          - die Gedächtnisform durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, und
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist.

3. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
  - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.
- 5
- 10 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel
- $$A1-(X)_n-A2 \quad (I)$$
- wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.
- 20
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat,
- 25
- 30 Hexamethylencarbonatdimethacrylat.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein

Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



- 10 wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A<sub>3</sub> für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')<sub>n</sub>- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.

- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche, mit nur einer chemisch reaktiven Gruppe substituierte Makromer ausgewählt ist aus Poly-(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

- 25 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirkstoffzusammensetzung mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.

- 30 12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei
- die Wirkstoffzusammensetzung mindestens ein Formgedächtnispolymer enthält, welches



- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
- 5 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist und
- die Gedächtnisform durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  erfolgt und dass die anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur
- 15 unterhalb  $T'_{trans}$  erfolgt.
14. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 12 oder 13 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur
- 20 zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.
- 25 15. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 12 programmierten Frisur (permanente Form) in eine neue permanente Form, wobei
- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt wird
- in eine neue Form gebracht wird und
- 30 - anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer einen

Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von  $T_{trans}$  mindestens 20 beträgt.

- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer ein Copolyester-urethan ist.
- 10 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer das Reaktionsprodukt aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolylactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat ist.
- 15 19. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1, 2, 11, 12 oder 15 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 3 oder Anspruch 14 oder eine
- 20 durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird.
- 25 20. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens einen Wirkstoff, der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 19 den Haaren einen
- 30 Formgedächtnis-Effekt zu verleihen.
21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer ist, wobei das vernetzte Formgedächtnispolymer

mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist und wobei das Makromer

a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

5 b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches

10 a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

15 b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine  
20 oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.

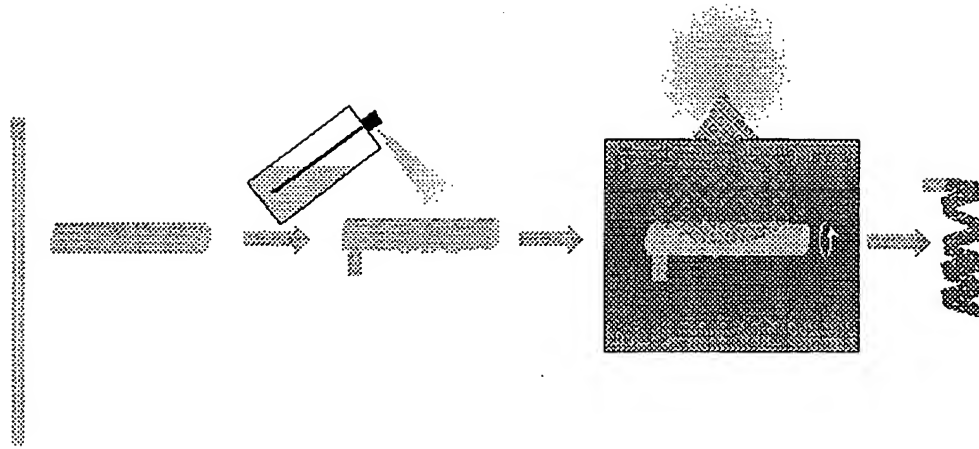
25 24. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines Wirkstoffes enthalten sind, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und  
30 haarfärbenden Stoffen.

25. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-

aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.

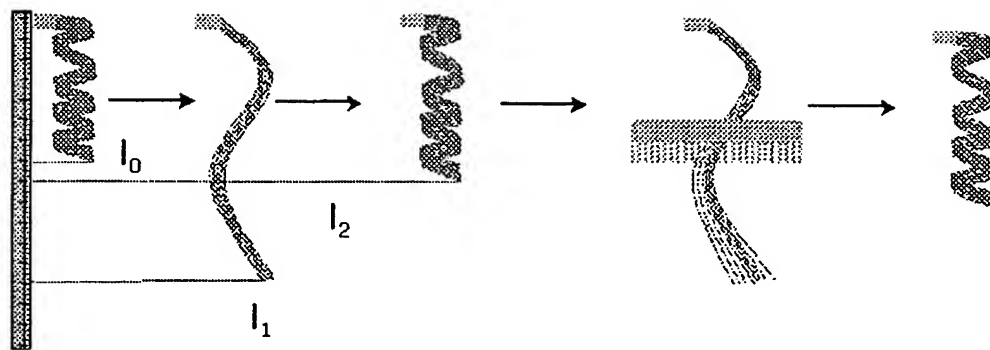
- 5 26. Verwendung von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren zur Haarbehandlung, wobei die Makromere
- a) vernetzbare Bereiche enthalten, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- 10 b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind
- und wobei die Formgedächtnispolymere mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweisen.
- 15 27. Verwendung von physikalisch vernetzbaren Formgedächtnispolymeren zur Haarbehandlung, wobei die Formgedächtnispolymere
- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur
- 20 liegt, und
- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweisen.

Figur 1:



5

Figur 2:



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/03734

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract ---	1, 3, 4, 11, 20, 23-25
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19 February 1992 (1992-02-19) abstract --- -/--	20, 23-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03734

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) page 3, line 8 -page 4, line 6; claims ---	1-27
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5 December 2000 (2000-12-05) column 8, line 9 - line 23 ---	1-27
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims ---	1-27
A	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) claims ---	1-27
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 the whole document ---	1-27
T	A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 Weinheim the whole document -----	1-27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03734

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04041416	A	12-02-1992	NONE	
JP 4050234	A	19-02-1992	JP 2008258 C JP 7047642 B	11-01-1996 24-05-1995
EP 0422693	A	17-04-1991	EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A	17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998
US 6156842	A	05-12-2000	AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A	27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1	27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002
WO 9942147	A	26-08-1999	AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A	29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1, 3, 4, 11, 20, 23-25
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19. Februar 1992 (1992-02-19) Zusammenfassung ---	20, 23-25
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17. April 1991 (1991-04-17) Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche ---	1-27
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 23 ---	1-27
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---	1-27
A	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---	1-27
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 das ganze Dokument ---	1-27
T	A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 Weinheim das ganze Dokument -----	1-27

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 04041416	A	12-02-1992	KEINE		
JP 4050234	A	19-02-1992	JP	2008258 C	11-01-1996
			JP	7047642 B	24-05-1995
EP 0422693	A	17-04-1991	EP	0422693 A2	17-04-1991
			AT	124072 T	15-07-1995
			AU	5302086 A	29-07-1986
			DE	3650342 D1	27-07-1995
			EP	0211851 A1	04-03-1987
			JP	62501778 T	16-07-1987
			US	5506300 A	09-04-1996
			WO	8603980 A1	17-07-1986
			US	5814705 A	29-09-1998
US 6156842	A	05-12-2000	AU	3077999 A	27-09-1999
			BR	9908806 A	18-12-2001
			CA	2322571 A1	16-09-1999
			CN	1299395 T	13-06-2001
			EP	1062273 A1	27-12-2000
			JP	2002506105 T	26-02-2002
			NO	20004499 A	08-11-2000
			TW	479063 B	11-03-2002
			WO	9946327 A1	16-09-1999
			ZA	9901938 A	10-09-2000
WO 9942528	A	26-08-1999	AU	758800 B2	27-03-2003
			AU	3308499 A	06-09-1999
			BR	9908339 A	02-10-2001
			CA	2316945 A1	26-08-1999
			EP	1062278 A2	27-12-2000
			HU	0102138 A2	28-09-2001
			JP	2002504585 T	12-02-2002
			PL	342996 A1	16-07-2001
			TR	200002451 T2	21-03-2001
			WO	9942528 A2	26-08-1999
			US	2003055198 A1	20-03-2003
			US	6388043 B1	14-05-2002
WO 9942147	A	26-08-1999	AU	751861 B2	29-08-2002
			AU	2784599 A	06-09-1999
			BR	9907968 A	17-10-2000
			CA	2316190 A1	26-08-1999
			EP	1056487 A1	06-12-2000
			HU	0100466 A2	28-06-2001
			JP	2002503524 T	05-02-2002
			PL	342899 A1	16-07-2001
			TR	200002450 T2	22-01-2001
			WO	9942147 A1	26-08-1999
			US	6160084 A	12-12-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**